Experimentelle Bestimmung der spezifischen Wärmen mehratomiger Gase bei mittleren Temperaturen.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde,
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Von Urias Garbatski aus Paris.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1934
Tag der Promotion: 27. Juli 1934.

Vervielfältigt von Bürographia, Berlin C 25, Prenzlauer Str. 45

444

Referenten: Dr. K. Wohl.

Professor Dr. M. Bodenstein.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

1. Problemstellung.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Messung der spezifischen Wärme von H_2S, SO_2 und $(CH_3)_2O$ und deren theoretische Auswertung berichtet werden. Die theoretische Formel der spezifischen Wärme C_v idealer Gase ist

$$= 3/2 R + n_1 R/2 + n_2 R/2 + n_i f(\Theta_i/T).$$

n_1 ist die Zahl der äusseren Rotationsfreiheitsgrade und beträgt bekanntlich bei Stangenmolekülen 2, bei gewinkelten 3. n_2 ist die Zahl der inneren Rotationsfreiheitsgrade; diese können nur bei komplizierten Molekülen wie etwa $(CH_3)_2O$ auftreten und werden später besprochen werden. Das letzte Glied stellt den "Schwingungsanteil" dar. Jeder Freiheitsgrad der Schwingung gibt einen Beitrag zur spezifischen Wärme, der gleich einer "Einstein-Funktion" $f(\Theta/T)$ mit der charakteristischen Temperatur $\Theta = h\nu/k$ ist. Gewisse durch eine bestimmte Frequenz charakterisierte Schwingungen besitzen mehrere Freiheitsgrade; das ist in der obigen Summierung durch die Faktoren n_i berücksichtigt.

Für die 2-atomigen Moleküle kann man die Schwingungsfrequenzen aus den Bandenspektren oder auch, bei polaren Molekülen aus den Ultrarotspektren ermitteln. Die so errechneten Kurven für den Temperaturgang von C_v stimmen aufs Beste mit den zuverlässigsten direkten Messungen überein[1]. Ebenso ist es bei den S- und mehratomigen Molekülen, dort, wo eine Zuordnung der aus den Ultrarot- und Ramanfrequenzen ermittelten Grundschwingungen gelingt.

Oft aber sind einzelne Schwingungsfreiheitsgrade weder im Ultrarot- noch im Ramanspektrum aktiv, oder aber es gelingt nicht, aus gemessenen Spektren die Grundschwingungen zu

1) s. NERNST-WOHL: Zs. f. techn. Phys. 10, 611; 1929.

berechnen. Dann ist man auf die Messung der spezifischen Wärmen angewiesen und es ergibt sich die Möglichkeit, umgekehrt aus kalorischen Daten die fehlenden oder strittigen Schwingungsfrequenzen zu ermitteln und so unter Umständen das Molekül-Modell zu vervollständigen.

Dieser Fall lag bei dem 3-atomigen H_2S vor, über dessen Ultrarotspektrum äusserst widerspruchsvolle Angaben vorliegen, die zu zwei vollkommen verschiedenen Deutungen geführt haben[1)2)], zwischen denen eine Entscheidung jetzt auf Grund der von uns angestellten Messungen möglich ist. Dieses Molekül hat besonderes Interesse als Analogon zu H_2O, das MECKE und Mitarbeiter[3)] in seinem Molekülbau aufgeklärt haben. Auch die beiden anderen untersuchten Gase sind "wasserähnliche" gewinkelte Moleküle mit O oder S als Zentral-Atom. $(CH_3)_2O$, das erste Homologe des H_2O in der Aetherreihe, ist spektroskopisch bisher so unvollkommen erforscht, dass eine Messung der spezifischen Wärme ein wichtiges Hilfsmittel zur Ermittlung des energetischen Modells ist. SO_2 ist spektroskopisch gut untersucht, doch liegen von ihm bisher ebensowenig wie von den beiden anderen Gasen zuverlässige Messungen der spezifischen Wärme vor.

2. Wahl der Messmethode.

Zur Messung der spezifischen Wärme von Gasen existieren eine Reihe Methoden, die sich in zwei Hauptgruppen einteilen lassen,

1) R.MECKE: Zs.f.phys.Ch.B. 16, 421; 1931.
2) DADIEU-KOHLRAUSCH: Phys.Zs. 33, 165; 1932.
3) Zs.f.Phys. 81, 445, 313, 465; 1933.

1) die direkten Methoden, die auf rein kalorischen Messungen beruhen, und
2) die indirekten, die wesentlich die Kenntnis der Zustandsdaten der Gase erfordern.

Die direkte Messung von C_v durch Erhitzung eines eingeschlossenen Gasvolumens ist nur bei tiefen Temperaturen anwendbar, wo die Wärmekapazität des Gases nicht mehr klein gegen die des Gefässes ist, während die Explosionsmethode nur mittlere Werte zwischen Zimmertemperatur und der Explosionstemperatur liefert. Bei mittleren Temperaturen kann man C_p nach der REGNAULT'schen Mischungsmethode bestimmen, die aber grosse Gasmengen und sehr viel Hilfskorrektionen erfordert und auch nur mittlere spezifische Wärmen gibt. Das beste Verfahren, die Strömungsmethode, liefert zwar wahre spezifische Wärmen C_s, erfordert aber ebenfalls grosse Substanzmengen und eine Reihe Hilfsapparate und -Messungen.

Die auf adiabatischen Zustandsänderungen beruhenden indirekten Methoden zeichnn sich dadurch aus, dass sie
1) mit geringen Gasmengen auskommen, und
2) mit kleinen Temperaturdifferenzen arbeiten und daher wahre spezifische Wärmen liefern.

Es sind dies im Wesentlichen:
1) Die Messung der Schallgeschwindigkeit,
2) das Verfahren von Clément-Desormes und
3) die Lummer-Pringsheim'sche Methode.

1) und 2) ergeben direkt nur Werte für K= und daher auf C_p oder C_v umgerechnet weniger genaue Resultate und besitzen auch sonstige schwer zu vermeidende Fehlerquellen. Dagegen liefert die Lummer-Pringsheim'sche Methode [1], nach der für sie gültigen Grundgleichung

$C_p\, dT = (\partial v/\partial T)_p\, dp|_{s=\text{const.}}$ direkt C_p und hat sich, speziell in der von BRINKWORTH [2] und

1) LUMMER u. PRINGSHEIM: Wied. Ann. 64, 555; 1898.
2) BRINKWORTH: Proc. Roy. Soc. (A) 107, 510; 1925.

EUCKEN und Mitarbeitern[1] ausgebauten Form in den letzten Jahren gut bewährt; wir entschlossen uns daher zu dieser Methode. Bei diesem Messverfahren erfährt ein Gas eine plötzliche adiabatische Druckänderung Δp, die eine Temperaturänderung ΔT zur Folge hat.

Der Charakter einer Präzisionsmethode, der prozentisch kleine Effekte messbar macht, ebenso wie die Tatsache, dass es möglich ist, mit einem gegebenen, relativ kleinen Vorrat an Substanz eine Reihe von Messungen, bei denen der Zustand sich nur wenig ändert, hintereinander auszuführen, liess die Lummer-Pringsheim'sche Methode zur Lösung speziellerer Aufgaben geeignet erscheinen. Es käme in Frage die Messung der spezifischen Wärmen von Substanzen, die nur im Gleichgewicht mit Reaktionspartnern zu fassen sind (z.B. $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$), sowie die Verfolgung von Reaktionen, wo sie anderweitig schwer möglich ist (etwa die Umwandlung von cis-Dihalogenäthylenen in die trans-Isomeren und umgekehrt) sowie die Messung der entsprechenden Gleichgewichte. Diese Aufgaben wurden jedoch zurückgestellt zu Gunsten der obengenannten, die etwas weniger hohe Anforderungen an die Präzision der Methode stellen.

3. Messmethode und Apparatur.

a. Ueberblick.

Ein Vorteil der Lummer-Pringsheim'schen Methode ist, dass man bei dem Druck einer Atmosphäre noch in Gefässen von höchstens 3 ltr

1) A. EUCKEN u. K. v. LUDE: Zs. f. phys. Ch. B. 5, 413; 1929.
A. EUCKEN u. G. HOFFMANN: Zs. f. phys. Ch. B. 5, 442; 1929,
A. EUCKEN u. O. MUECKE: Zs. f. phys. Ch. B. 18, 167; 1932.

Inhalt Präzisionsmessungen ausführen kann. Eine Grenze ist dadurch gegeben, dass bei Temperaturen über 150-200° C die Dichte des Gases so gering wird, dass sich nach der Expansion infolge Temperaturleitung und Strahlung keine definierte Temperatur mehr einstellt. Hier hilft dann eine Erhöhung des Drucks und Expansion in eine künstliche Atmosphäre weiter[1]. Andererseits aber erfordert das Arbeiten bei hohen Drucken eine genaue Kenntnis der Zustandsgleichung, um die Reduktion der gemessenen spezifischen Wärmen auf den Druck O hinreichend genau vornehmen zu können. Wir beschränkten uns, da diese Korrektion bei den hier gemessenen Gasen sehr hoch wäre, daher auf Messungen in dem obigen Temperaturbereich, der zur Ermittlung der uns interessierenden Molekülkonstanten sich als durchaus hinreichend erwies.

Die Messmethode wurde in der Form angewandt, dass ein dem Gase erteilter Ueberdruck Δp von 10-30 mm gegenüber der freien Atmosphäre durch plötzliche Expansion ausgeglichen wurde. Die eintretende Temperaturerniedrigung wurde mittels eines 15μ starken Platindrahts, der als Widerstandsthermometer diente, gemessen. Die bei der Expansion eintretende Widerstandsänderung wurde durch gleichzeitiges Einschalten eines passenden Widerstandes im gleichen Brückenzweig der Messbrücke möglichst genau kompensiert und der nicht kompensierte Restbetrag durch den Ausschlag des in der Brücke liegenden Galvanometers ermittelt, der für die kleinen übrig bleibenden Widerstandsbeträge diesen proportional war. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde unmittelbar vor jeder Messung durch den Ausschlag ermittelt, den eine bekannte kleine Widerstandsänderung hervorrief.

1) s. A. EUCKEN u. O. MUECKE: Zs. f. phys. Ch, B. 18, 167; 1932.

Die Anzeige des verwendeten Seitengalvanometers wurde photographisch registriert. Dies erlaubte, den Verlauf jeder einzelnen Messung auch nachträglich zu beurteilen, insbesondere die Temperaturkonstanz vor und nach der Expansion genauestens zu kontrollieren und unbrauchbare Versuche, die hin und wieder auftraten, zu erkennen. Vor allem machte sie es möglich, in längeren Vorversuchen die günstigsten Versuchsbedingungen festzulegen.

Um den Messfehler unter $\frac{1}{2}\%$ herabzudrücken war es wichtig, alle Hilfsmessungen bis zur grösstmöglichen Genauigkeitsgrenze zu treiben. Auf welche Weise dies gelang, soll in der nachfolgenden näheren Beschreibung der von uns verwandten Apparatur gezeigt werden.

b. Versuchsgefäss und Thermostat.

Der grösste Wert wurde darauf gelegt, den Expansionsprozess, zumindest für die Umgebung des Thermometerdrahtes, möglichst lenge adiabatisch zu halten. Folgende Effekte sind es vor allem, die eine Störung der Adiabasie hervorrufen können:

1) Die unvermeidliche Wärmestrahlung,
2) die Wärmeleitung von den Gefässwänden in die Mitte des Gases; diese wurde herabgedrückt durch die Grösse des Gefäsees (3 ltr, 21cm Höhe, 14cm max.Breite) und seine runde Form,
3) Musste ein gleichmässiges Abströmen des Gases bei der Expansion erreicht werden, um sonst auftretende Gaswirbel und Konvektionsströme, die warmes Gas von den Wänden an den Thermometerdraht beförderten, zu vermeiden, was durch geeignete Anordnung von 4 Expansionsöffnungen geschah. Ausserdem wurde die Weite der Expansionsleitungen so

reguliert, dass zu plötzliches Abströmen verhindert wurde, da dies ein Hin- und Herpendeln der Gasmasse zur Folge hatte.

4) Die grösste Störungsquelle war das Aufsteigen von wiedererwärmten Gasschwaden vom Boden des Gefässes her, die die Temperaturkonstanz in der Nähe des Messdrahtes plötzlich beendeten, wie die registrierten Temperaturkurven deutlich zeigten. Durch Vergrösserung des Gefässes in der Höhenrichtung und Hochlegung des Messdrahtes gelang es, den Temperaturverlauf in der Nähe des Drahtes auf 3-5 Sekunden horizontal bezw. schwach geneigt und streng linear zu halten, sodass eine eindeutige Extrapolation in später zu beschreibender Weise möglich war.

Die Expansion selbst geschah durch Oeffnen eines Hahnes mit weiter Bohrung; teils automatisch durch ein Relais, teils von Hand.

Für ein gutes Gelingen der Versuche war es notwendig, dass, zumindest während der Dauer eines Versuches, (ca. 10 Sekunden) die Temperatur sich um höchstens $1/1000^{\circ}$ änderte und dass, zur Vermeidung ständiger Konvektionsströme, die Oberfläche des gesamten Gefässes eine möglichst homogene Temperatur hatte. Die Grösse des Gefässes verlangte hierfür eine besondere Anordnung des Thermostaten, die sich sehr bewahrte und daher hier mitgeteilt werden soll.

Der etwa 60 ltr Oel fassende Thermostat, der nach aussen durch eine 4 cm starke Kieselgurschicht isoliert war, wurde durch eine 3 cm oberhalb des Bodens und unterhalb der Oeloberfläche endigende Wand in zwei Teile geteilt. In dem kleineren befand sich der Rührer mit umgebender elektrischer Heizung, im grösseren Versuchsgefäss und Thermoregulator. (Durch Modellversuche an Wasser, in dem Metallflitter aufgeschwemmt waren, wurde festgestellt, dass auf diese Weise das Versuchsgefäss gleichmässig

von der Flüssigkeit umspült wurde.) Das Expansionsgefäss befand sich nicht direkt im Oel, sondern war von einem zylindrischen Topf aus 2 mm starkem Messing ungeben, der seinerseits mit Oel gefüllt war, das nicht gerührt wurde. Das Messinggefäss glich in seiner Wandung die Temperaturinhomogenitäten des Oels aus, während die ruhende Oelschicht die unvermeidlichen kleinen Schwankungen der Thermostatentemperatur soweit dämpfte, dass während der Dauer eines Versuchs keinerlei Temperaturgang im Gasraum feststellbar war. Die Temperatur wurde mittels eines geeichten Thermometers gemessen, das sich innerhalb des Messinggefässes befand. Der Heizstrom wurde in bekannter Weise durch einen Thermoregulator mit Relais gesteuert, sodass während einer tagelangen Dauerheizung Temperaturschwankungen von höchstens 0,1° auftraten, die aber im inneren Gefäss äusserst langsam verliefen.

c. Druckmessung.

Da die Adiabasie umso besser ist, mit je kleineren Druckdifferenzen man arbeitet, wurde ein Manometer angewandt, das es gestattet, Druckdifferenzen von 10 mm genauer als auf ein Promille zu messen. Als geeignet erwies sich das von SIMON und RUHEMANN[1]) angegebene Spindelmanometer. In einem U-Rohr, dessen Schenkel ein Querschnittsverhältnis von 10:1 haben, wird die Bewegung des Quecksilbers im schmalen Schenkel dadurch gemessen, dass eine platinierte Kugel mittels einer Präzisionsschraube der Oberfläche genähert wird und im Augenblick der Berührung ein elektrischer Stromkreis geschlossen wird. Man erhält so

1) Zs.f.phys.Ch. 129, 327; 1927.

auf 3/1000 mm reproduzierbare Werte; die Bewegung des Quecksilberniveaus im weiten Schenkel geht als leicht zu ermittelnde Korrektur ein. Auf dem schmalen Schenkel ruhte der Atmosphärendruck, während der weite mit dem Expansionsgefäss in Verbindung stand. Um eine Reaktion der gemessenen Gase (spez. H_2S) mit dem Hg zu verhindern, wurde ein Luftpolster zwischen Manometer und Gasraum gelegt. Durch Absperren der Manometerleitung vor der Expansion sowie lange, enge Verbindungsleitungen wurde eine Diffusion der Luft in die Hauptleitung und das Expansionsgefäss verhindert, was bei der Kondensation der Gase nach dem Versuch nachgeprüft werden konnte. Die Genauigkeit der Druckmessung betrug, wie hieraus zu ersehen, etwa ½ o/oo.

d. Temperaturmessung.

Als trägheitsloses Thermometer mit kleiner Wärmekapazität für die plötzlichen Temperaturänderungen bei der Expansion diente ein Widerstandsthermometer aus 15 starkem Platindraht, der an 0,3 mm starke Platindurchschmelzungen mit Silber angelötet war. Um Störungen durch Wärmeleitung zu eliminieren, wurden in bekannter Weise zwei verschiedenlange Schleifen dieses Drahtes gegeneinander geschaltet und in die zwei Zweige einer Wheatstone'schen Brückenschaltung (s.Fig.1) gelegt, in der durch den Stöpselwiderstand W, der gleich der Widerstandsdifferenz der beiden Schleifen war, Stromlosigkeit im Galvanometer hergestellt wurde. Den zweiten Zweig bildeten zwei Widerstände von je 100 Ω . Der Messtrom wurde von einer Akkumulatorzelle geliefert und durch Vorschaltwiderstände auf ca.1,5 m A gebracht, sodass durch den Messdraht weniger als 1 mA floss und keine nachweisbare Erwärmung des

Drahtes stattfand, was dadurch geprüft wurde, dass auch der doppelte Strom den gleichen Wert für den Widerstand, also für die Temperatur ergab. Als Brückeninstrument diente das grosse Saitengalvanometer von Edelmann mit Projektionsoptik, das hinreichende Empfindlichkeit mit kurzer Einstelldauer (bis ca.1/50 sek.) und guter photographischer Registrierbarkeit vereint.

Die Expansion des Gases bewirkte eine Temperatur- und damit eine Widerstandserniedrigung des Thermometerdrahtes, die automatisch gleichzeitig durch Oeffnen eines Kurzschliessers parallel zu einem Kompensationswiderstand KW möglichst genau kompensiert wurde. Da eine absolut genaue Kompensation nur sehr langwierig zu erzielen war, wurde ein kleiner restlicher Ausschlag belassen und später ausgewertet. Vor jeder Messung wurde das Galvanometer durch Einschalten von 200Ω, die zu etwa 2Ω parallel lagen, entsprechend einer Widerstandsänderung von 0,0225Ω, geeicht und so direkt die Empfindlichkeit des Instruments ausgedrückt in $\frac{mm}{m\Omega}$, ermittelt. Sie betrug etwa 4-8 mm pro mΩ.

Die Ausschläge des Galvanometers wurden mittels einer Wolfram-Punktlichtlampe und eines Projektionsmikroskops auf einer photographischen Registriertrommel aufgenommen, die durch eine ausrückbare Kupplung mit einer Schaltwalze in Verbindung gebracht werden konnte, die die Messung in stets gleichbleibender Weise ablaufen liess.

e. Ablauf eines Versuchs.

Nachdem die Druckdifferenz Δp zwischen Messgefäss und Atmosphäre, Barometerstand und Badtemperatur gemessen waren, wurde die Registriertrommel durch einen Elektromotor mit

Vorgelege in Bewegung gesetzt, die Optik scharf eingestellt, der Messtrom eingeschaltet und zum Schluss die Schaltwalze eingekuppelt, die dann folgende Vorgänge steuerte:
1) Anheben der Verschlussklappe der Registrier - trommel; die Nulleinstellung wird photographiert (A-B in Fig.2)
2) Einschaltung des Eichwiderstandes (B-C)
3) Betätigung der Expansion (geschah auch teil - weise von Hand) und gleichzeitige Einschaltung von KW, der die Widerstandsänderung infolge der Expansion grösstenteils kompensierte (C-D)
4) Abblenden der Aufnahmetrommel, Ausschalten des Kompensationswiderstandes.

All dies lief innerhalb ca.10 Sekunden ab,wovon je 2 Sekunden auf die ersten beiden Vorgänge, 6 auf die Registrierung der Temperatur nach der Expansion entfielen. Nach der Messung wurde die Kupplung ausgerückt, der Motor abgestellt und die nächste Messung vorbereitet.

Eichwiderstand und Kompensationswiderstand wurden zusammen mit den dazugehörigen Kurzschliessern vorher sorgfältig auf 2/100 CO_2 genau durchgemessen.

f. Darstellung der Gase.

SO_2 wurde einer Bombe entnommen, die bereits grösstenteils entleert war,also gelöste Luft, CO_2 usw. bereits abgegeben hatte, mit H_2SO_4 getrocknet, kondensiert und fraktioniert destilliert.

H_2S wurde durch Erhitzen einer Mischung

aus CaS, $MgCl_2$ und Wasser entwickelt. Das Gas wurde zur Entfernung von CO_2 durch 2 Waschflaschen mit KSH-Lösung geleitet, über $CaCl_2$ und P_2O_5 getrocknet, mit flüssiger Luft kondensiert und zweimal fraktioniert.

$(CH_3)_2O$ war nur als 20%ige Lösung in konzentrierter Schwefelsäure erhältlich. Es wurde durch Erhitzen freigemacht, mit KOH-Lösung gewaschen, um durch Zersetzung der H_2SO_4 gebildete geringe Mengen SO_2 zu entfernen, getrocknet und dreifach fraktioniert.

Alle 3 Gase wurden in fester Kohlensäure aufbewahrt und es wurde vor jedem Einfüllen in die Apparatur etwas Gas abdestilliert, um etwaige Verunreinigungen zu entfernen.

g. Eichung des Widerstandsthermometers.

Unmittelbar gemessen wurde in jedem Versuch nur die Widerstandsänderung im Messdraht; zur Ermittlung der Temperaturerniedrigung war also die Kenntnis des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes: $\partial w/\partial T$ des Platindrahtes notwendig. Direkte Messung des Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen liefert keine ausreichende Genauigkeit für $\partial w/\partial T$, und es wurde infolgedessen geeicht, indem umgekehrt aus Versuchen mit Gasen mit bekannter spezifischer Wärme ΔT berechnet, Δw gemessen und so $\partial w/\partial T$ ermittelt wurde. Dies hatte den weiteren Vorteil, dass etwaige unbekannte systematische Felder eliminiert wurden. Als Eichgas wurde mit KOH und H_2SO_4 gereinigter Sauerstoff aus einer Bombe verwandt (geringe Beimengungen N_2 spielen keine Rolle für die spezifische Wärme).

h. Einfluss der Strahlung.

Der Messdraht nimmt nach der Expansion

unter Umständen jedoch nicht die wahre Temperatur des Gases an, sondern eine etwas höhere, da er im Strahlungsaustausch mit der Gefässwand steht, die ja ihre alte Temperatur hat; und zwar stellt sich eine Gleichgewichtstemperatur des Drahtes nahe bei der Gastemperatur ein, wenn Energiezufuhr durch Strahlung und Energieabgabe durch Wärmeleitung gleich sind. Die Temperaturdifferenz zwischen Gas und Draht für einen bestimmten Draht ist in einem gegebenen Gase proportional der Temperaturdifferenz zwischen Wand- und Gasinnerem und umgekehrt proportional der Wärmeleitfähigkeit des Gases. Infolgedessen kann der Quotient aus Widerstandsdifferenz und Temperaturdifferenz im Gase für jedes Gas verschieden werden und eine Korrektion bedingen, die nach EUCKEN und MUECKE[1] ermittelt wurde, indem dw/dt für zwei Gase von genau bekannter spezifischer Wärme und verschiedener Wärmeleitfähigkeit gemessen wurde. Es wurden NH_3 und CO_2 bei Zimmertemperatur verwendet, die sehr ähnliche spezifische Wärmen haben, und es stellte sich heraus, dass die Strahlungskorrektion für den von uns benutzten Draht (der gezogen, also blank war) in dem angewandten Temperaturbereich bestimmt unter 0,1%, für $(CH_3)_2O$ unter 0,2% liegt.

Die Ultrarotabsorption der Gase kann diese in den meisten Fällen bereits unmessbare Strahlungskorrektur nur noch mehr verringern, da die durch Strahlung dem Draht zugeführte Wärme durch sie vermindert wird; sie braucht also hier nicht berücksichtigt zu werden. Dagegen kann eine Rolle spielen, dass das Gas selbst sich durch Absorption der von den Wänden zugestrahlten Energie allmählich erwärmt. Einen Hinweis darauf erhielten wir in der Form der Temperaturkurven speziell bei den Versuchen an

1) Zs.f.phys.Ch.B.18, 167; 1932.

SO_2 und $(CH_3)_2O$. Hier zeigte sich nach der Expansion mehrere Sekunden hindurch ein langsames lineares Steigen der Temperatur, das nach 3-5 Sekunden, wie auch bei den übrigen Gasen, in schnellen Temperaturanstieg überging, sobald die warme Bodenwelle den Messdraht erreichte. Diese Erscheinung konnte nicht durch Wärmeleitung verursacht sein, da diese Gase schlechtere Wärmeleiter als die anderen sind. Dieser lineare Temperaturanstieg war am stärksten für NH_3, CO_2 und $(CH_3)_2O$, schwächer für H_2S, das nur schwach absorbiert[1] und fiel weg für O_2 und Ar. Wir trugen ihm Rechnung, indem der lineare Teil der Temperaturkurve auf die zeitliche Mitte zwischen Anfang und Ende der eigentlichen Expansion extrapoliert wurde, um zu berücksichtigen, dass die Wärmeaufnahme durch Strahlung proportional der Temperaturdifferenz zwischen Wand und Gasinnerem ist. Da die Extrapolation im Extremfalle 0,5% des Gesamtbetrages ausmachte, konnte bei ihrer Ausführung kaum ein merklicher Fehler entstehen.

i. Berücksichtigung der Unidealität.

Bei adiabatischer Druckänderung gilt die Gleichung

$$c_p \, dT = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

Für ideale Gase erhalten wir

$$c_p \, dT = T \, R/p \cdot dp$$

und können integrieren

$$C_p = \frac{R \ln P_2/P_1}{\ln T_2/T_1}$$

Fürreale Gase ist $\frac{\partial v}{\partial T} \neq \frac{R}{p}$. Wir können aber in dem von uns benutzten Temperatur- und Druckintervall ohne weiteres die abgekürzte Zustand

1) H.H.NIELSEN und E.F.BARKER: Phys.Rev. 37, 727, 1931.

gleichung für reale Gase

$$p \cdot v = R\,T + Bp$$

benutzen. Dann erhalten wir

$$\frac{c_p\,dT}{T} = \frac{R}{p}\,dp + \frac{\partial B}{\partial T}\,dp$$

Die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme ist bestimmt durch die Gleichung

$$c_{p_p} = c_{p(p)} + T\int_0^p \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right) dp$$

$$= c_{p(p)} + T\int_0^p \left(\frac{\partial^2 B}{\partial T^2}\right)_p dp$$

Setzen wir nach Callendar den zweiten Virialkoeffizienten

$$B = b - \frac{a}{RT^x}$$

$$\frac{\partial B}{\partial T} = \frac{x \cdot a}{RT^{x+1}}$$

$$\frac{\partial^2 B}{\partial T^2} = -\frac{x(x+1)a}{R \cdot T^{x+2}}$$

Wir erhalten so nach Integration

$$c_p \ln T_2/T_1 = R \ln P_2/P_1 + \frac{\partial B}{\partial T}\Delta p$$

wobei $\Delta p = p_2 - p_1$ ist.

$$c_p = R\,\frac{\ln P_2/P_1}{\ln T_2/T_1} + \frac{\frac{\partial B}{\partial T}\cdot\Delta p}{\ln T_2/T_1}$$

$$= R\,\frac{\ln P_2/P_1}{\ln T_2/T_1} - \frac{\frac{a \cdot x}{RT^{x+1}}\cdot\Delta p}{\ln T_2/T_1}$$

Ferner ist

$$c_{p\,o} = c_p - \frac{T(x+1)x \cdot a}{R\,T^{x+2}} \cdot p$$

$$= R\,\frac{\ln P_2/P_1}{\ln T_2/T_1} - \frac{x \cdot a}{RT^{x+1} \cdot \ln T_2/T_1}\Delta p - \frac{x(x+1)a}{RT^{x+1}}\,p$$

Wir definieren $c_p' = R\,\frac{\ln P_2/P_1}{\ln T_2/T_1}$ und gelangen

mit einigen Vernachlässigungen zu der Gleichung

$$c_{p\,o} = c_p' + \frac{\Delta p}{\ln T_2/T_1}\left[\frac{x.a}{RT^{x-1}} - \frac{x(x-1)a^2}{c_p' T^{x-1}}\right]$$

Die Werte für B beziehungsweise x erhielten wir aus der Zustandsgleichung der betreffenden Gase, die aus p-V Isothermen gewonnen werden. Für H_2S, SO_2, $(CH_3)_2O$ und das zur Ermittlung der Strahlungskorrektion dienende CO_2 wurde die A.WOHLsche Zustandsgleichung benutzt. Da die obigen Gase zur Gruppe der Normalstoffe gehören, für die das Theorem der übereinstimmenden Zustände gilt, wie das von K.WOHL[1] ausführlich gezeigt wurde, ist die A.WOHLsche Hauptgleichung mit hinreichender Genauigkeit anwendbar. Die Gruppe der Normalstoffe ist dadurch gekennzeichnet, dass die kritische Temperatur zwischen 0°-300° C liegt und der kritische Koeffizient $s = \frac{R\,T_k}{p_k V_k}$ zwischen 3,5 und 3,95 beträgt und im Mittel gleich 3,75 gesetzt werden kann. Auch die TROUTONsche Konstante hat für diese Gase den für Normalstoffe gültigen Wert 21; im übrigen hat K.WOHL die Gültigkeit der A.WOHLschen Hauptgleichung für SO_2 und CO_2 ausführlich, für $(CH_3)_2O$ und H_2S durch Berechnung des Normallitergewichts bewiesen.

Nach der A.WOHLschen Hauptgleichung ist

$$B = \frac{R\,T_k}{15 p_k} - 0{,}42667\,\frac{R T_k^3}{p_k T^2};$$

$$\text{also } a = 0{,}42667\,\frac{R^2 T_k^3}{p_k}; \quad x = 2$$

Es ist also

$$c_{p\,o} = c_p' + \frac{4\,p.2.0{,}42667.R.T_k^3}{p_k \cdot T^3 \ln T_2/T_1}(1-3\,R/c_p')$$

1) K.WOHL: Zs.f.phys.Ch. 133, 305; 1928.

Mit dieser Formel-Hilfe konnte dann leicht aus $C_p' = R \frac{\ln P_2/P}{\ln T_2/T_1} C_{p\,o}$ berechnet werden. Diese Korrektion betrug im allgemeinen 0,2 bis 1,4%, nur für Dimethyläther bei niedriger Temperatur 3%, sodass durch Ungenauigkeiten der Zustandsgleichungen kein merklicher Fehler entstanden sein kann. Für O_2 und Ar, die als Eichgase verwendet wurden, wurden die aus p-V Messungen gewonnenen B-Werte, für

Ar: $B = 26{,}8 - \frac{2{,}20 \cdot 10^5}{T^{1{,}5}}$ und für

O_2: $B = 21{,}0 - \frac{3{,}4 \cdot 10^5}{T^{1{,}6}}$ verwendet[1], während für Ammoniak die von OSBORNE, SLIGH und CRAGOE[2] ermittelte Zustandsgleichung zur Verfügung stand.

4. Ergebnisse.

a. Kontrollmessung am Sauerstoff.

Um die Präzision der Methode zu prüfen, wurde zuerst die spezifische Wärme C_p von Sauerstoff bei Zimmertemperatur gegen Argon als Eichgas gemessen. Es wurde so verfahren, dass aus der Druckdifferenz Δp, dem Anfangsdruck p und der Anfangstemperatur T mittels der genau bekannten spezifischen Wärme des Argon in jedem Versuch ΔT berechnet, Δw gemessen und so $\partial w/\partial T$ bestimmt wurde.

Dann wurde Sauerstoff eingefüllt; Δp, p, T und Δw gemessen. Aus Δw wurde dann mittels des aus den Argon-Messungen gewonnenen Wertes für $\partial w/\partial T$ die Grösse ΔT und daraus $C_{p\,o}$ für Sauerstoff berechnet. Wie wir aus Tabelle 1 sehen, ergibt sich so der theoretische Wert auf 0,15%

1) s.A.EUCKEN und O.MUECKE loc.cit.
2) Bull.of Bur.Stand.Scient.Pap.20,65;1925. Refr.Eng.10,145; 1923.

genau[1].

b. Schwefelwasserstoff.

Die spezifische Wärme des H_2S im Gaszustand ist bisher untersucht worden von REGNAULT[2], der mittels der Mischungsmethode den Wert 8,35 cal/Mol bei 1 Atm. Druck für die mittlere spezifische Wärme C_p zwischen 10° und 206° C fand, während THIBAUT[3] bei 20° und 1/3 at 8,149 cal/Mol und bei 21° und 1 at 7,875 fand. In neuerer Zeit untersuchte MILLAR[4] C_p bei tiefen Temperaturen und fand bei 1 at folgende Werte

-57°	9,98	cal/Mol
-49°	9,72	" "
-45°	9,62	" "
-44°	9,56	" "
- 5°	8,92	" "

Wie wir sehen, stimmen die Angaben der verschiedenen Autoren keineswegs überein, und auch die neuesten Werte von MILLAR widersprechen in ihrem starken Abfall mit steigender Temperatur aller sonstigen Erfahrung, da H_2S kein stark assoziierendes Gas ist.

Die von uns gefundenen Werte für C_p sind in Tabelle 2 verzeichnet. Es gelang, sie in befriedigender Weise theoretisch zu interpretieren. Das H_2S ist bekanntlich ebenso wie die beiden anderen von uns untersuchten Gase ein dreiatomiges (bezw. "dreigruppiges") gewinkeltes Molekül des Typs XY_2.

1) EUCKEN und K.v.LUEDE nehmen zur Deutung ihrer Ergebnisse für Sauerstoff entgegen den spektroskopischen Werten $\nu = 2540$ an; wir konnten dieses Resultat nicht bestätigen und fanden obige Uebereinstimmung mit dem aus $\nu = 2250$, dem spektroskopisch richtigen Wert, gerechneten Grösse für C_p.

2) Mém.de l'Acad.26,1; 1862.

3) Rud.THIBAUT:Diss.Berlin 1910;Ann.d.Phys.(4) 35,247;1911.

4) Journ.Am.Chem.Soc.45,874; 1923.

Nach R.MECKE[1] unterscheiden wir allgemein Valenz- und Deformationsschwingungen, die wir mit ν und δ bezeichnen wollen. Valenzschwingungen sind Schwingungen in Richtung der Atombindungen; Deformationsschwingungen erfolgen senkrecht dazu. Ferner erhalten die Bezeichnung (π) solche Schwingungen, bei denen das Zentralatom in Richtung der Symmetrieachse schwingt, die Bezeichnung (σ) solche, bei denen das Zentralatom senkrecht zu dieser Achse schwingt. In Fig. 3 sehen wir die drei möglichen Schwingungen mit ihren Bezeichnungen nach MECKE.

Nach DENNISON[2] sind folgende einfache und Kombinationsschwingungen zu erwarten

im Ultrarotspektrum: δ, 3δ, $\nu(\sigma)$, $\nu(\pi)+\delta$, $\nu(\pi)+\nu(\sigma)$

im Ramanspektrum: $\nu(\pi)$, 2δ, ...

Das Ramanspektrum des H_2S ist von S.BHAGAVANTAM[3] untersucht worden; er findet eine starke Linie bei 2615 cm^{-1}, die ungefähr der in den Mercaptanen der SH-Gruppe zugehörigen Frequenz von etwa 2580 cm^{-1} entspricht. Ueber das Ultrarotspektrum existieren eine Reihe sich teilweise widersprechender Untersuchungen von W.W.COBLENTZ[4], A.H.ROLLEFSON[5], W.MISCHKE[6], H.H.NIELSEN und E.F.BARKER[7] und A.D.SPRAGUE und H.H.NIELSEN[8], von denen nur die letzten beiden wirklich zuverlässig zu sein scheinen.

1) Zs.f.phys.Ch.B.16,421;1931.
2) Rev.Mod.Phys.3,280; 1931.
3) Nature 126,502; 1930.
4) Publ.Carn.Inst.35,1905.
5) Phys.Rev.34,604; 1929.
6) Zs.f.Phys.67, 106; 1931.
7) Phys.Rev.37,727; 1931.
8) Phys.Rev.43,375; 1933.

NIELSEN und BARKER finden je eine Bande bei 2,6 und 3,7μ ; SPRAGUE und NIELSEN bestätigen die von MISCHKE gefundenen Banden bei 1,93 und 1,57μ ; führen aber die übrigen von den anderen Autoren gefundenen Banden auf Verunreinigungen zurück[1]. MECKE[2] nimmt die in Tabelle 3 aufgeführte Zuordnung vor und erhält für

$\nu(\pi)$: 2615 cm^{-1}

$\nu(\sigma)$: 2685 cm^{-1}

während σ durch Differenzbildung sich zu 980-1100 cm^{-1} ergibt. DADIEU und KOHLRAUSCH[3] nehmen an, dass $\nu(\pi) = \nu(\sigma)$ = 2685 cm^{-1} und σ = 685 cm^{-1} (aus der 14,5μ-Bande von MISCHKE) ist.

In Fig. 4 sind nun die Werte für C_p eingetragen, die wir gefunden haben. Ihnen passt sich gut an die ausgezogene Kurve, die aus den Grundfrequenzen

$\nu(\pi)$ = 2615 cm^{-1}

$\nu(\sigma)$ = 2685 cm^{-1}

σ = 1050 cm^{-1}

gerechnet ist, während das Modell von DADIEU und KOHLRAUSCH (gestrichelte Kurve) zu Werten der spezifischen Wärme führt, die weit ausserhalb unserer Fehlerbreite liegen. Die Maximale Abweichung von der berechneten Kurve beträgt 0,6%, die durchschnittliche 0,3%, während die Einzelwerte jeder Messung eine Streuung von ± 0,15% zeigen. Die MECKE'sche Deutung des Ultrarotspektrums wird also durch unsere Messungen gestützt, und es folgt aus diesen als wahrscheinlichster Wert für σ 1050 cm^{-1} mit einer Streuung von 30 cm^{-1}.

---

1) Die von ROLLEFSON und MISCHKE gefundene Absorptionsstelle bei 3,0μ ist nach ihnen auf HO zurückzuführen, während MECKE(loc.cit) die von MISCHKE gefundene Bande bei 14,5μ auf CO_2 zurückführt.

2) loc.cit.

3) Phys.Zs. 33,165; 1932.

c. Schwefeldioxyd.

Die spezifischen Wärmen von SO_2 sind bis jetzt gemessen worden von REGNAULT[1], der als mittlere spezifische Wärme C_{p1} bei 1 at Druck zwischen 16° und 202° C 9,87 cal/Mol fand, während THIBAUT[2] für C_p bei 1,3 at und 21 ° C 9,256 und bei 1 at und 20° C 9,679 angibt. Dagegen sind die Grundschwingungen des SO_2 gut bekannt und zwar ist

$$\nu(\pi) = 1146\ cm^{-1}$$
$$\nu(\sigma) = 1340\ cm^{-1}$$
$$\sigma = 524\ cm^{-1}$$

Wie die Kurve zeigt, ist die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gut. Bis auf den Wert bei 20° C, der um 1,20% ausserhalb liegt, beträgt der maximale Fehler 0,6% gegenüber der theoretischen Kurve. Das liegt innerhalb des wahrscheinlichen systematischen Fehlers der Methode.

d. Dimetyläther.

Ueber die spezifische Wärme des $(CH_3)_2O$ wurde kein Material in der Literatur gefunden. Dagegen ist einiges Material über das Ramanspektrum vorhanden; folgende Linien können als gesichert gelten:

2990, 2953, 2914, 2814,
1452, 924, 416, 333 cm^{-1}

Die von uns gemessenen Werte für C_p o sind in Tabelle 5 angegeben. Die Deutung der Ergebnisse ist dadurch erschwert, dass $(CH_3)_2O$ 21 innere Freiheitsgrade besitzt (3,9-3.Translation-3.Rotation). Aus Dipolmoment[3] und Kerrkonstante[4] wissen wir, dass

---

1) loc.cit.
2) loc. cit.
3) H.A.STUART: Zs.f.Phys. 5,490;1928;findet $\mu = 1{,}29 \cdot 10^{-18}$
4) H.A.STUART: Molekülstruktur, Berlin 1934, S.236.

es ein am O-Atom gewinkeltes Molekül ist[1], und daraus ergibt sich die interessante Tatsache, dass es in diesem Molekül bei hinreichend hoher Temperatur z w e i i n n e r e Rotationsfreiheitsgrade gibt, und zwar auf folgende Weise: Die Chemie hat stets angenommen, dass eine einfache Bindung $R-R_1$ freie Rotation der beiden Gruppen R und R_1 gegeneinander zur Folge hat[2]. EBERT[3] vermutete dann für das Aethan, dass es sich um eine gehemmte Rotation handelt, und EUCKEN und WEIGERT[4] haben aus dem Verlauf der spezifischen Wärme gezeigt, dass bereits unterhalb Zimmertemperatur diese Rotation als praktisch ungehemmt betrachtet werden kann und den Beitrag R/2 zur spezifischen Wärme liefert. Wäre die Gruppierung von C-O-C im $(CH_3)_2O$ linear, so würde auch hier nur e i n e Rotation zu zählen sein, durch die Winkelung wird aber eine ausgezeichnete Ebene geschaffen, und jede CH_3-Gruppe rotiert unabhängig gegen den Rest des Moleküls, sodass wir z w e i innere Rotationen anzusetzen haben. Eine Hemmung der Rotation könnte nur durch Wechselwirkung der H-Atome eintreten; die H-Atome beider Gruppen sind aber hier weiter voneinander entfernt als im CH_3, sodass die Rotationen sicher erst recht praktisch ungehemmt erfolgen werden.

Es bleiben also noch 19 eigentliche Freiheitsgrade der Schwingung. Zu ihrer Festlegung wurde so vorgegangen, dass zuerst jede CH_3-Gruppe als in sich geschlossenes System betrachtet wurde, und zwar als dreiseitige Pyramide mit C an der Spitze und den 3 H als Basis

---

1) H.A.STUART: Molekülstruktur, Berlin 1934, S.88. Gibt 110° als wahrscheinlichen Wert an.
2) Es müsste sonst z.B. 3 Isomere des Moleküls geben.
3) Leipziger Vorträge 1929 S.75.
4) Zs.f.phys.Ch. 23, 265; 1933.

Ecken. Diese CH_3-Gruppe hat, nur wenig veränderlich mit dem angehängten Rest, 6 innere Frequenzen, von denen 3 Valenz (ν)-Schwingungen bei 3000 cm^{-1} liegen, für die spezifische Wärme in unserem Temperaturbereich also noch keine Rolle spielen, und 3 Deformations (δ)-Schwingungen, deren Lage für verschiedene Moleküle des Typs H-C-X man aus Tabelle 6 ersieht. Zwei dieser Frequenzen halten sich im Bereich von 1476 bis 1445 cm^{-1} und eine ändert sich vom 1476 bis 1252 cm^{-1}, wenn man für X die Atome oder Radikale F, Cl, Br, J oder CH_3 setzt. Eine Bestätigung des für H_3-C-O danach wohl wahrscheinlichen und von uns angesetzten Mittelwerts von 1460 cm^{-1} liefert die im Ramanspektrum bei 1452 cm^{-1} tatsächlich beobachtete Linie. Es sind damit also weitere 2.6-12 Freiheitsgrade festgelegt; es bleiben weitere 7 zu bestimmen.

Für die weiteren Betrachtungen können wir die drei H-Atome als ein quasi-Atom zusammenfassen, es bleibt demnach ein "fünfatomiges", am Zentralatom gewinkeltes Molekülmodell zu analysieren. Von diesem Modell haben wir die Valenzschwingungen der beiden äussersten quasi-Atome gegen die C-Atome bereits als eine der inneren Valenzschwingungen der (CH_3)-Gruppe berücksichtigt. Wenn wir die übrigbleibenden Schwingungen so betrachten, dass wir von den Enden des Modells zur Mitte vorschreiten, so treten als nächste zu berücksichtigende Schwingungsformen die Knickungen des geraden Teilstückes H_3C-O im C-Atom auf. Diese Knickschwingung kann in 2 Dimensionen senkrecht zur Verbindungslinie erfolgen (vgl. das CO_2-Modell). Die Schwingungen werden nicht völlig identisch sein, da durch das Gesamtmodell eine Ebene ausgezeichnet wird, aber zweifellos sehr benachbart liegen. Derartige Knickschwingungen sind nach MECKE für eine grössere Reihe von Molekülen des Typs H_3C-X bekannt (s. Tabelle).

Man erkennt, dass in diesem Frequenzbereich von den im Ramanspektrum auftretenden Linien als einzige gesicherte die Frequenz 924 cm^{-1} fällt, die wir daher als Mittelwert den beiden benachbarten Knickschwingungen des C-Ato zuordneten. Im Ganzen tritt diese Schwingung im Molekül 4mal auf, sodass noch 3 weitere Frequenzen frei bleiben, die nun durch ein quasi-3atomiges (CH_3)-O-(CH_3) Modell zu deuten sind.

Von diesen restlichen 3 Schwingungen wurde für die Deformationsfrequenz 383 cm^{-1} gesetzt. Dies ist die niedrigste beobachtete Ramanfrequenz und wurde dieser Schwingung zugeordnet, da keine andere Schwingung im Molekül so weich sein kann. Ausserdem liegt sie in dem Bereich für die $\delta(\eta)$ Deformationsfrequenzen solcher quasi-3atomiger Moleküle, wie $(CH_3)_2$-O(383) $(CH_3)_2$-NH(400) und CH_3-CH_2-CH_3(378). Es bleiben dann noch die beiden restlichen Valenz (ν)-Schwingungen übrig, die erfahrungsgemäss sehr ähnlich sind. Setzt man für sie im Durchschnitt 700 cm^{-1}, so gelingt es, die von uns gefundenen Werte der spezifischen Wärme sehr gut darzustellen, wie aus der ~~xxxxx~~ Fig.6 hervorgeht, in der die theoretische Kurve mit diesen Daten gerechnet ist.

Diese Uebereinstimmung ist zunächst so erreicht worden, dass aus dem Absolutwert der spezifischen Wärme für die mittlere Temperatur unseres Messbereiches die Frequenz der übrigge blibbenen zwei benachbarten Schwingungen zu im Mittel 700 cm^{-1} berechnet wurde. Die Realität dieses Resultats lässt sich auf folgende zwei Arten prüfen:

E r s t e n s zeigt sich, dass diese Valenzfrequenz zu der zugehörigen Knickungsfrequenz am Sauerstoff (330 cm^{-1}) in einem Verhältnis steht das mit den sonstigen Erfahrungen an gewinkelten 3atomigen Molekülen ausreichend übereinstimm

Z w e i t e n s ergibt sich, nachdem alle verfügbaren Variablen durch einen Absolutwert festgelegt waren, innerhalb unseres Temperaturbereiches ein mit der Erfahrung völlig übereinstimmender Temperaturgang. Schliesslich ist noch darauf hinzuweisen, dass diese Bestätigung der "letzten" Frequenz 700 cm^{-1} zugleich eine Sicherung der modellmässigen Voraussetzungen dieser Berechnung darstellt. Insbesondere sind dadurch die beiden inneren Rotationsfreiheitsgrade des $(CH_3)_2O$ verifiziert worden.

Zusammenfassung.

1.) Es wird eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, die spezifische Wärme C_p von Gasen zwischen C° und etwa 150°C mit einer maximalen Streuung von $\pm$ 0,4% und einem systematischen Fehler von höchstens 0,5% zu messen.

2.) Es werden die spezifischen Wärmen der Gase SO_2 und H_2S zwischen C° und 140° C und die des $(CH_3)_2O$ zwischen C° und 80° C untersucht; anderweitige genaue Messungen für diese Gase lagen bisher nicht vor.

3.) Aus den spezifischen Wärmen des H_2S wird die spektroskopisch bis jetzt nicht eindeutig ermittelte Deformationsfrequenz zu 1050 cm^{-1} gefunden, wodurch die Deutung des Ultrarotspektrums durch MECKE bestätigt werden konnte.

4.) Die von uns gefundenen spezifischen Wärmen für SO_2 stehen in guter Uebereinstimmung mit den aus spektroskopischen Daten berechneten Werten.

5.) Für Methyläther wird auf Grund allgemeiner Frequenzregelmässigkeiten organischer Moleküle und den gemessenen Ramanlinien ein energetisches Molekülmodell entwickelt, das mit seinen Frequenzen die gemessenen spezifischen Wärmen gut wiedergibt. In diesem Modell treten zwei innere Freiheitsgrade der Rotation auf.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Pfingsten 1932 bis Ostern 1934 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt, dessen Leiter, Herrn Professor BODENSTEIN, mein herzlicher Dank gilt. Weiter danke ich Herrn Dr. WOHL, auf dessen Anregung diese Arbeit entstand, und dessen stete Förderung mir die Durchführung dieser Arbeit alleine ermöglichte.

Tabelle 1.

Gas	T	C_{po} x)	C_p' x)	p	Δ p	T	Δ W	$\frac{\Delta W}{\Delta T}$	Streuung
Ar	291,7	5,057	5,057	769,6	16,124	2,367	0,6920	2,9234	$\pm$ 0,2%

Gas	T	p	Δ p	Δ W	ΔT	C_p'	C_{po}	C_{po} theor.	Fehler
O_2	292,5	773,1	22,577	0,6923	2,372	6,998	7,003	7,014	-0,13%

x) Ar war mit 4,5% N_2 verunreinigt

Tabelle 2.

Gas	T	p	Δp	ΔV	C_p'	C_{po}	C_{po} th.	ΔC_p(%)
	273,2	762,9	27,188	2,3362	8,104	8,163	8,189	-0,3
	293,5	756,9	26,274	2,4051	8,207	8,254	8,261	-0.1
	329,5	760,2	24,972	2,5346	8,284	8,312	8,385	-0,7
H_2S	357,0	763,8	24,026	2,5734	8,492	8,521	8,489	+0,4
	385,7	767,2	22,833	2,5782	8,622	8,646	8,598	+0,6
	414,7	747,3	21,186	2,6266	8,735	8,755	8,711	+0,5

Tabelle 3.

λ	ν	Zuordnung	
--	2615 cm^{-1}	$\nu(\pi)$	Ra.
2,73	2685 cm^{-1}	$\nu(\sigma)$	U.R.
2,64	3790 cm^{-1}	$\nu(\pi) + \delta$	U.R.
1,93	5200 cm^{-1}	$\nu(\pi) + \nu(\sigma)$	U.R.
1,57	6350 cm^{-1}	$2\,\nu(\sigma) + \delta$	U.R.

Tabelle 4.

Gas	T	p	Δp	ΔT	C_p'	C_{po}	C_{po} th	ΔC_p(%)
SO_2	273,2	763,8	30,721	2,3303	9,197	9,342	9,238	+0,6
	293,2	772,3	30,631	2,3727	9,456	9,597	9,478	+1,2
	329,5	769,4	30,433	2,5786	9,745	9,844	9,798	+0,5
	357,0	769,8	29,112	2,5860	10,012	10,096	10,031	+0,6
	385,9	768,3	27,518	2,5730	10,250	10,321	10,270	+0,5
	414,5	759,3	26,379	2,6009	10,447	10,507	10,462	+0,2

Tabelle 5.

Gas	T	p	Δp	ΔT	C_p'	C_{po}	C_{po} th	ΔC_p(%)
CH_3OCH_3	273,2	763,1	34,283	1,6964	14,411	14,934	14,832	+0,7
	292,5	755,3	34,232	1,6551	15,059	15,470	15,504	-0,2
	338,3	756,3	33,319	1,7246	16,561	16,869	16,932	-0,5
	365,7	758,5	33,525	1,7268	17,942	18,224	18,093	+0,7

Tabelle 6.

	(CH_3)-F	(CH_3)-Cl	(CH_3)-Br	(CH_3)-J	(CH_3)-(CH_3)	
(2°) $\delta(\sigma,\sigma)$	1476	1460	1450	1445	1460	innere Deform.-
(1°) $\delta(\pi)$	1476	1355	1305	1252	1460	Frequ.

	(H_3)-C-F	(H_3)-C-Cl	(H_3)-C-Br	(H_3)-C-J	(H_3)-C-(CH_3)	
(2°) $\delta(\sigma,\alpha)$	1200	1020	957	885	826	äussere Deform.- Frequ.

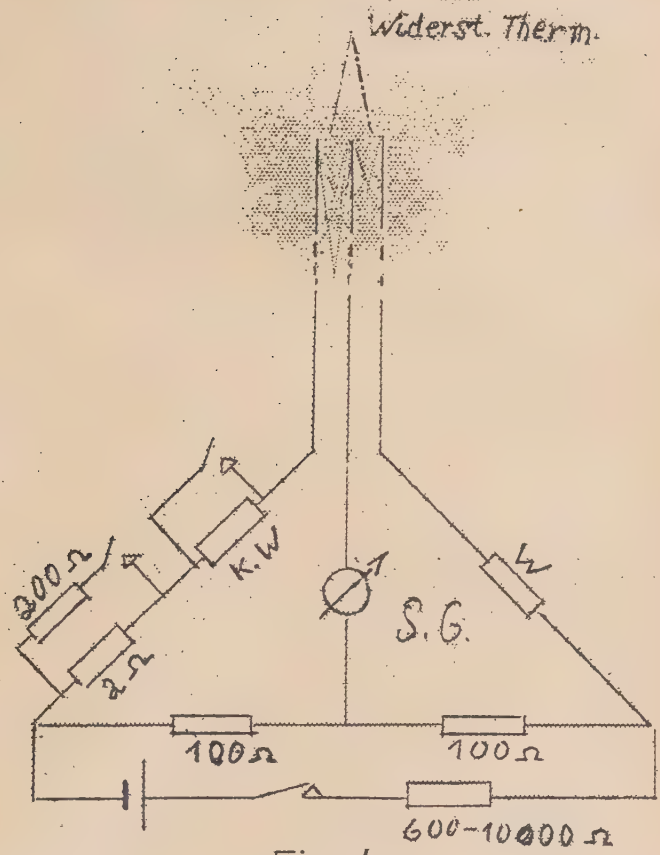

Fig. 1

Fig. 2

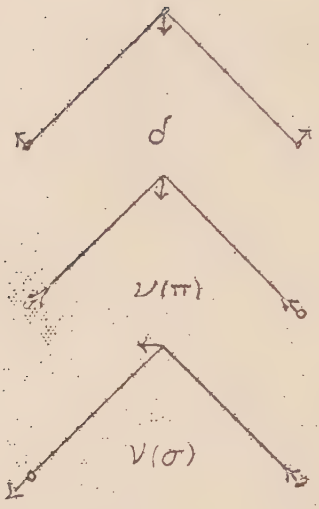

Fig. 3

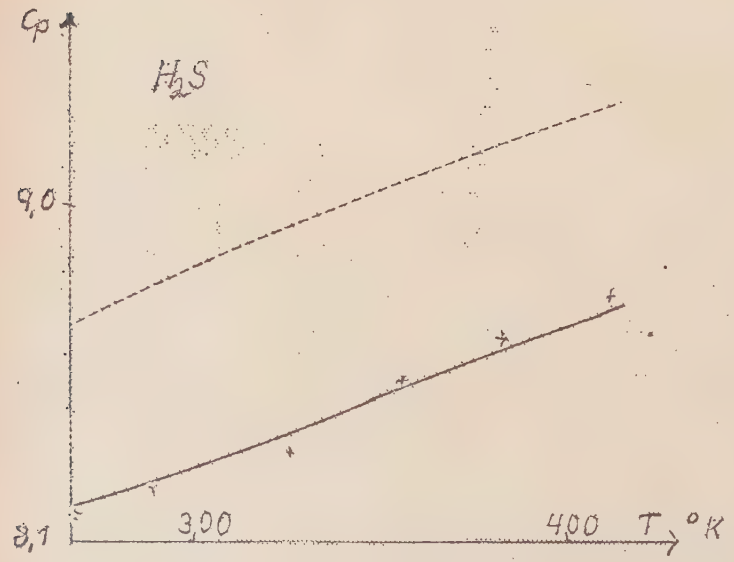

Fig. 4

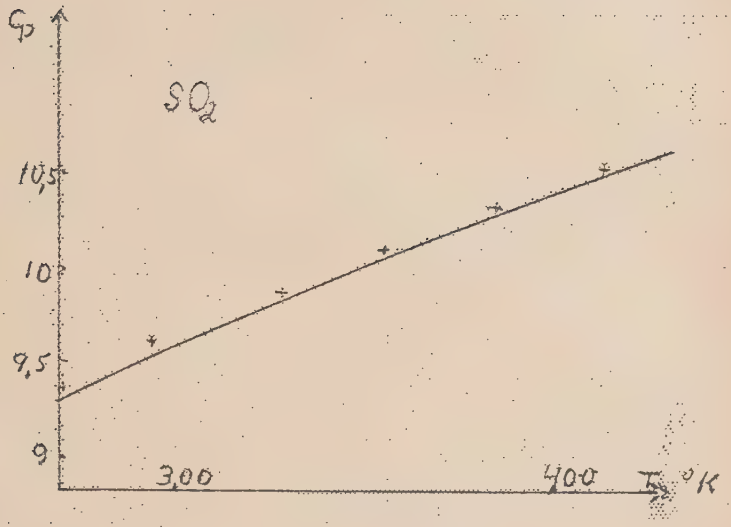

Fig. 5

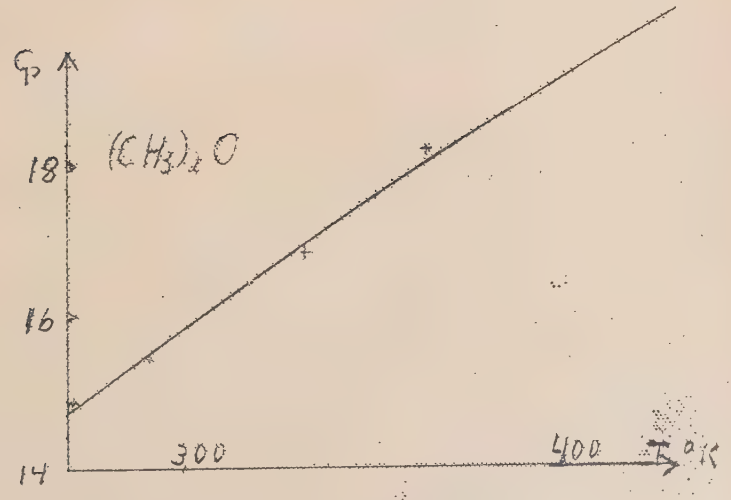

Fig. 6

Lebenslauf.

Ich, Urias GARBATSKI, wurde am 4. September 1909 als Sohn des Kaufmanns Hirsch Garbatski zu Paris geboren. In meinem ersten Lebensjahre kam ich mit meinen Eltern nach Berlin, wo ich von Michaelis 1918 an das Werner-Siemens-Realgymnasium in Berlin-Schöneberg besuchte, an dem ich im Herbst 1927 die Reifeprüfung ablegte. Ich immatrikulierte mich an der Universität Berlin, um mich dem Chemiestudium zu widmen. Im Dezember 1930 legte ich den ersten Teil, Mai 1932 den zweiten Teil des Verbandsexamens ab. Von Mai 1932 bis Ostern war ich mit der Anfertigung meiner Dissertation am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität beschäftigt.